

14) : エリオナイト

エリオナイトの測定手法検討経過報告書

平成 29 年 1 月 30 日

測定手法等検討分科会

目 次

1. はじめに	- 1 -
2. エリオナイトの物理化学的性状	- 1 -
3. 試料の作製	- 2 -
3.1 サンプラー	- 2 -
3.2 吸引流量と測定時間	- 2 -
4. 基底標準吸収補正法による X 線回折定量分析	- 3 -
4.1 検量線の作成	- 3 -
4.2 定量分析	- 3 -
4.3 エリオナイト含有率の算出	- 3 -
4.4 検量線の検出下限及び定量下限	- 3 -
5. 基底標準吸収補正法	- 4 -
6. アスベスト形態のエリオナイト有無の確認	- 4 -
6.1 顕微鏡法用試料の作製	- 5 -
6.2 アスベスト形態のエリオナイトの計数	- 5 -
6.3 アスベスト形態のエリオナイト含有量の算出	- 5 -
6.4 定量下限	- 6 -
7. まとめ	- 6 -
8. 検討機関	- 6 -
9. 参考文献	- 6 -

1. はじめに

エリオナイトについて、浮遊粉じん中の繊維状物質濃度測定として「粉じんの濃度の測定法／環境庁告示第 93 号」、「アスベストモニタリングマニュアル（第 4.0 版）／環境省 水・大気環境局 大気環境課」、「繊維状物質測定マニュアル／（社）日本作業環境測定協会」、「室内環境等における石綿粉じん濃度測定方法／（社）日本石綿協会」による分析方法を基に検討を行った。さらに定量分析の精度向上のために、エアサンプラーのフィルタに集塵されたアスベスト粉じんの定量方法である国際規格 ISO/DIS 22262-3:2015 (Air quality-Bulk materials-Part3 : Quantitative determination of asbestos by X-ray diffraction method) を組み合わせた定量測定方法を検討した。

2. エリオナイトの物理化学的性状

CAS 番号：12510-42-8、66733-21-9

化学名：エリオナイト

別 名：エリオナイト；エリオン沸石

英語化学名：erionite

英語別名：erionite; ERIONITEII; ERIONITEFIBRE; Erionite fibers/ml CBNumber:

CB71324267

化学式： $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

官報公示整理番号

(化審法・安衛法)：該当しない

分類に寄与する不純物及び安定化添加物：

濃度又は濃度範囲：100%

物理的状態、形状、色など：(厚労省 2006) (Sheppard 1996) (ICSC 情報なし)

特徴ある劈開面をもった白、緑、灰色又は橙色の透明もしくは半透明の結晶微細な繊維状もしくはウール状に配列した微細構造からなる多彩な結晶

融点・凝固点：約 920°C (融点)

沸点、初留点及び沸騰範囲：データなし

引火点：該当しない

爆発範囲：該当しない

蒸気圧：negligible (推測)

蒸気密度 (空気 = 1)：該当しない

比重 (密度)：2.08-2.16 g/cm³ (密度)

労働安全衛生法：名称等を通知すべき有害物

(法第 5 7 条の 2、施行令第 1 8 条の 2 別表第 9) (政令番号 第 93 号)

発がんの定量的リスク評価：(IRIS 1990) (WHO/AQG-E 2000) (WHO/AQG-G 2005) (CalEPA 2011) に、ユニットリスクに関する情報なし (2015/12/24 検索)。

発がん性分類：

IARC：グループ 1 (IARC 1987)

産衛学会：第 1 群 (産衛 2015)

EU CLP：Carc. Cat.1、発がんのおそれ (区分 1A)

NTP 13th : Known to be a human carcinogen (NTP 2014)

ACGIH : 情報なし (ACGIH 2015)

許容濃度の設定 :

ACGIH TLV-TWA : 設定なし (ACGIH 2015)

日本産業衛生学会 : 設定なし (産衛 2015)

DFG MAK : 設定なし (MAK 2015)

NIOSH REL : 設定なし (NIOSH)

OSHA : 設定なし (OSHA)

3. 試料の作製

エアサンプラーのフィルタ上に捕集されたエリオナイトを試験対象とする。

3.1 サンプラー

(1) フィルタ

一般的に大気中の石綿測定に用いられている、平均孔径 0.8 μm 、直径 25 mm (有効面積 380 mm²) の白色円形のセルローズエステル・メンブレンフィルタ (以下、フィルタ) を用いる。

フィルタのメーカーによっては、同じフィルタであっても透明度にばらつきがある。またフィルタの帯電効果により、フィルタ製造時にフィルタ切断粉が付着し、それが繊維と類似しているため、測定値に誤差を与えるので、フィルタの品質管理が必要となるので、フィルタの選定にあたっては、留意する必要がある。また、メーカーによってはフィルタのバックグラウンドを保証しているものもある。

繊維状物質を計数するのに用いるフィルタには印刷された格子 (グリッド) が入っているものがあるが、細い繊維が格子の線と重なると見にくいなどの欠点もあるので避ける必要がある。

(2) フィルタホルダー

フィルタホルダーは、カウル付のオープンフェース型ホルダーを用いる。写真1にカウル付ホルダーの写真を示す。



写真1 カウル付ホルダーの例 (25mm ϕ のろ紙装着用)

3.2 吸引流量と測定時間

空気中の浮遊物質を、吸引速度 1 L/分、採取時間 20 分 (吸引空気量 20 L) で採取する。なお、現場によっては空気中に繊維状物質以外に粒子状物質が飛散しているため、フィルタを用いて捕集する際は、この繊維状物質以外の粒子もフィルタ上に採取される。

もし、捕集量が多すぎると、粒子が重なりあって位相差顕微鏡による繊維状物質の計数が困

難となる。計数のルールに従った場合、少なく計数してしまうことが考えられる。この場合は、測定を実施する前に粉じん濃度のおおよその確認は相対濃度計を用いるとよい。

なお、著しく粉じん量や繊維状物質が多いと判断した場合は、1枚のフィルタにサンプリングするのではなく、サンプリング時間を等間隔に分割して複数のフィルタに捕集することとする。しかしさらにこのような措置を講じたとしても作業者に装着したフィルタを交換することが難しい場合は、吸引流量を調整する等の工夫が必要になる。

4. 基底標準吸収補正法によるX線回折定量分析

4.1 検量線の作成

- a) 検量線の作成のときに必要な、フィルタの質量及びX線回折強度を計測しておく。
- b) 標準試料を含有量 0.1～10%を目安に 10 mg を精秤し、無じん水を加えて超音波洗浄器を用いて1分間分散する。
- c) 直径 25 mm のガラスフィルタを装着した吸引ろ過装置のガラスフィルタ上に 3.1 (1) のフィルタを固定しろ過する。
- d) 作製したそれぞれの検量線用試料フィルタを、X線回折分析装置の回転試料台に固定して、基底標準板及び定量用試料のX線回折強度を計測し、基底標準吸収補正法によって検量線を作成する。ただし、使用する金属基底標準板の主回折強度 I_0 は、フィルタを装着した状態であらかじめ測定しておく。金属基底標準板としては純度 99.9%以上の亜鉛又はアルミニウム板を用いる。

4.2 定量分析

- a) 3.で作製した定量用分析試料を、X線回折装置の回転試料台に固定する。
- b) 検量線作成と同一の条件で、基底標準板及び定量用試料の回折X線強度を計測し、基底標準吸収補正法によって両回折ピークの吸収補正強度を求める。
- c) 4.1 で作成した検量線からエリオナイト質量を算出し、含有率を求める。

4.3 エリオナイト含有率の算出

分析試料中のエリオナイト含有率の算出は、次による。

4.3.1 X線回折による基底標準吸収補正法からのエリオナイト含有率の算出

$$C = (A_i/M_i) \times 100 \quad (1)$$

ここで、

C : 分析試料中のエリオナイト含有率 (%)

A_i : 検量線から読み取った分析試料のエリオナイト質量 (mg)

M_i : 分析試料の秤量値 (mg)

4.4 検量線の検出下限及び定量下限

検量線作成時に調製した最少標準試料 (0.01～0.1 mg/cm²) について、X線回折分析装置によって繰り返し 10 回計測し、積分X線強度の標準偏差を求める。検量線の検出下限は式(3)によって、定量下限は式(3)によって算出する。

$$C_k = \{(\sigma_a)/M_i\} \times 100 \quad (2)$$

$$C_l = \{(3\sigma_a)/M_i\} \times 100 \quad (3)$$

ここで、

- C_k : 検出下限 (%)
- C_l : 定量下限
- σ : 10 回計測の積分 X 線強度の標準偏差
- a : 検量線の傾き
- M_1 : 分析試料の秤量値 (100 mg)

5. 基底標準吸収補正法

基底標準吸収補正法は次による。

- a) 試料捕集に使用するフィルタを装着した状態で、基底標準金属板（亜鉛またはアルミニウム）の回折線強度 I_0 を測定する。
- b) 0.01～5 mg の範囲のエリオナイトが堆積した検量線用フィルタを載せた標準金属板について、同様に標準金属及び定量物質の二つの回折線強度 I_m 及び I_s を測定する。
- c) 0.05～5 mg の範囲のエリオナイトを捕集した検量線用フィルタを装着した標準金属板の回折線強度 I_m は、フィルタだけを装着したときより減少する。この減少率 $T (=I_m/I_0)$ を求め、式(4)によって補正係数 K_f を算出する。

$$K_f = (-R_e \ln T)(1 - TR^{\theta}) \quad (4)$$

ここで、

R_e : 標準金属板の回折角 ($\sin \theta_m$) と定量物質の回折角 ($\sin \theta_s$) との比
 $(\sin \theta_m / \sin \theta_s)$

- d) 0.05～5 mg の範囲のエリオナイトが堆積した検量線用フィルタの回折線強度 I は、式(5)によって算出する。

$$I = I_s \times K_f \quad (5)$$

ここで、

I_s : 定量物質の回折線強度

- e) 0.05～5 mg の範囲の検量線を、エリオナイト量を横軸に、各々の回折線強度 I を縦軸にして検量線を作成する。

試料フィルタ上のエリオナイト及び基底標準板の回折強度を X 線回折装置で測定する。

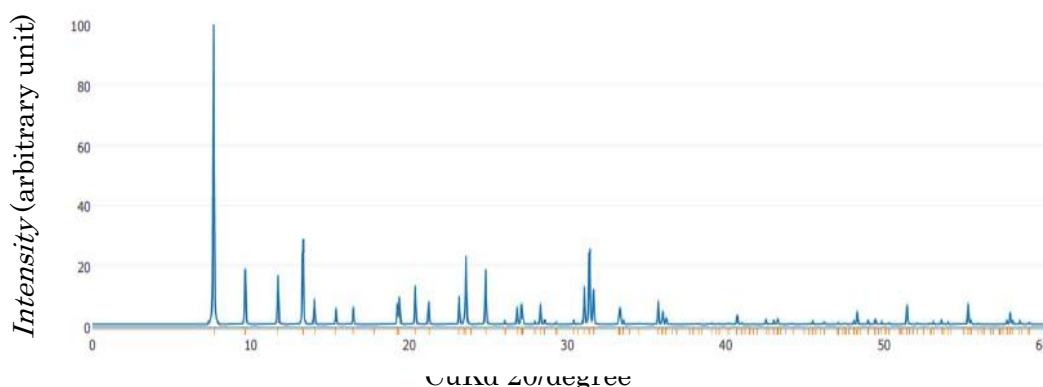


図1 エリオナイトの X 線回折パターン

6. アスベスト形態のエリオナイト有無の確認

位相差顕微鏡、偏光顕微鏡または位相差／偏光顕微鏡法によって、分析試料中の長さ（直径）の比が 3:1 以上の繊維状エリオナイト粒子の有無および非繊維状エリオナイト粒子との粒子数比を計数する。

6.1 顕微鏡法用試料の作製

捕集面を下にして、フィルタをスライドガラス上に載せ、低温灰化処理を行う。この作業を行うことによって有機質繊維を除去することができ、エリオナイトを含む無機質繊維（他の人造鉱物繊維も含む）として、計数分析することが可能になる。写真 2 に低温灰化処理装置の例を示す。



写真 2 低温灰化処理装置の例

推奨する灰化処理条件は、

出力電力：150–200W

酸素流量は出力電力値の 1/3 程度の流量（ml/min）

（具体例：出力電力が 150W の場合、酸素流量は 50 ml/min 程度とする。）

処理時間は 4 時間以上

灰化処理後、スライドガラス上の残渣試料のほぼ中央にトリアセチンを 2～3 滴、注射器などを用いて滴下し、その上にカバーガラスを載せて固定する。

6.2 アスベスト形態のエリオナイトの計数

計数には、接眼レンズの倍率 10 倍以上、対物レンズの開口数 0.65 以上及び倍率 40 倍以上で、アイピースグレイティクル（大円径：300 μm）を装着した顕微鏡を用いる。

顕微鏡の視野内に描かれたアイピースグレイティクルの大円内に存在する粒子で、多色性、複屈折、消光角、伸長性の正負及び形態観察から総合的に繊維状エリオナイトおよび非繊維状エリオナイトを判別して計数する。

視野の計数が終了したら、ステージを縦横ランダムに移動させ、次々と別の視野を計数するようにして、総粒子数が 200 個以上あるいは検鏡した視野数が 50 視野になるまで行う。

*エリオナイトの光学的性質：一軸性（+）、屈折率 1.4711～1.474、複屈折 0.0191

6.3 アスベスト形態のエリオナイト含有量の算出

アスベスト形態のエリオナイト含有量の算出は、以下の式(6)で行う。

$$C_F = \frac{A \cdot (N - N_b)}{a \cdot n \cdot Q \times 10^3} \quad (6)$$

ここで、

C_F : アスベスト形態のエリオナイト繊維数濃度 (f/cm^3)
 A : 採じんした面積 (メンブランフィルターの有効ろ過面積) (mm^2)
 N : 計数繊維の総数 (f)
 N_b : ブランクの値 (f)
 a : 顕微鏡で計数した 1 視野の面積 (mm^2)
 Q : 採気量 (L)
 N : 計数した視野の数

6.4 定量下限

定量下限は、50 視野中に 1 本の繊維があった場合の 95%信頼限界の上限に相当する値であるとすれば、式 (7) から計算することができる。

$$S = \frac{A \cdot (1 + 1.645 \times \sqrt{N_F})}{a \cdot n \cdot 10^3} = \frac{A \cdot (1 + 1.645 \times 1)}{a \cdot 50 \cdot Q \cdot 10^3} = \frac{2.645A}{50a \cdot Q \times 10^3} \quad (7)$$

ここで、

S : 定量下限 (f/cm^3)
 A : 採じんした面積 (メンブランフィルターの有効ろ過面積) (mm^2)
 N_F : 計数繊維の総数 (f) で 1 本と仮定する
 a : 顕微鏡で計数した 1 視野の面積 (mm^2)
 Q : 採気量 (L)
 n : 計数した視野の数 (50 視野)

* 例えば、測定 of 諸条件を採じん面の直径 25 mm、計数視野の直径 0.3 mm で、採気量 20 L (= 1 L/min × 20 min) とすれば、 n は 50 視野であるから、定量下限 S は $0.0184 f/cm^3$ となる。

7. まとめ

今期までの 2 年間の検討で、浮遊粉じん中の繊維状エリオナイト粒子濃度について、既存のアスベスト粉じん測定法に準じる測定方法を取りまとめた。しかし、アスベスト形態の繊維状エリオナイト (例えばトルコ・カップドキア産) およびこれを用いた製品の入手が困難であることから、日本国内の複数産地の天然産エリオナイトをサンプリングして微粉碎し、捕集した標準試料の作製と濃度測定を行っている。

しかし、国内産地から得られるエリオナイトは、一般にアスベスト形態を呈さず、他種の無害なゼオライト (レビナイト、チャバザイト、ヒューランダイトなど) と共に産する。また、工業的に合成されているエリオナイトは微粒子で繊維状をなしていない。

したがって、浮遊粉じん中の繊維状エリオナイト濃度測定法については、基本的にアスベスト濃度測定 of 公定法に準じて問題がないとして、検討を終了した。

8. 検討機関

早稲田大学 理工学術院

9. 参考文献

- 1) 粉じんの濃度の測定法 環境庁告示第 93 号
- 2) アスベストモニタリングマニュアル (第 4.11 版) 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (改訂 2017 年)
- 3) 繊維状物質測定マニュアル (社)日本作業環境測定協会
- 4) 室内環境等における石綿粉じん濃度測定方法 (社)日本石綿協会
- 5) JIS A1481-3 「アスベスト含有率の X 線回折定量分析方法」
- 6) ISO/DIS 22262-3:2015(Air quality ·Bulk materials·Part 3: Quantitative determination of asbestos by X-ray diffraction method)